

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004675037

WPI Acc No: 1986-178379/ 198628

XRAM Acc No: C86-076596

XRPX Acc No: N86-133085

Resin toner compsn. - contg. bcopolymer crosslinked by reaction with zinc
cpd.

Patent Assignee: SEKISUI CHEM IND CO LTD (SEKI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 61110156	A	19860528	JP 84232598	A	19841105	198628 B
JP 93049109	B	19930723	JP 84232598	A	19841105	199332

Priority Applications (No Type Date): JP 84232598 A 19841105

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 61110156	A		6		
JP 93049109	B		5	G03G-009/087	Based on patent JP 61110156

Abstract (Basic): JP 61110156 A

Compsn. contains (A) polymer produced by reacting (a) copolymer with (b) zinc cpd. with which (a) is crosslinked. Copolymer (a) comprises (a1) styrene series monomer, (a2) (meth)acrylate monomer and (a3) hemiester produced by esterification of a OH gp-contg. (meth)acrylic acid deriv. with dicarboxylic acid.

ADVANTAGE - Compsn. provides toner having a broad range of temp. for fixing. Compsn. has a good backing resistance and similar or improved blocking and plasticiser resistance c.f. conventional compsn.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-110156

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)5月28日

G 03 G 9/08

7381-2H

C 08 F 8/44

7167-4J

C 08 L 33/14

7142-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 トナー用樹脂組成物

⑮ 特 願 昭59-232598

⑯ 出 願 昭59(1984)11月5日

⑰ 発 明 者 由 利 秀 樹 茨木市三島町7番地の9

⑱ 発 明 者 塩 原 友 雄 京都市中京区壬生坊城町48番地の3

⑲ 発 明 者 大 山 康 彦 京都市左京区浄土寺南田町144番地

⑳ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

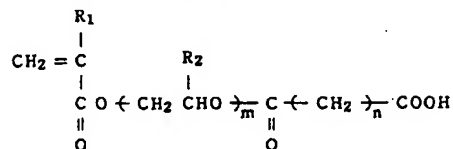
発 明 の 名 称

トナー用樹脂組成物

特 許 願 求 の 範 囲

1 スチレン系単量体(a)、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)、及び水酸基を含有するアクリル酸もしくはメタクリル酸系誘導体とジカルボン酸とのエステル化反応によって得られる構造の半エステル化合物(c)を構成単位とする共重合体と亜鉛化合物とを反応せしめて得られた、亜鉛を介して架橋された重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

2 半エステル化合物(c)が一般式



(R₁, R₂ は H 又は CH₃, m は 1 ~ 14, n は 0

~ 8 を表わす。)

で表わされるものである第1項記載のトナー用樹脂組成物。

3 半エステル化合物(c)がコハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステルもしくはコハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステルである第2項記載のトナー用樹脂組成物。

4 共重合体中のスチレン系単量体(a)及びアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)の含有率が70~99.5重量%である第1項~第3項何れか1項に記載のトナー用樹脂組成物。

5 共重合体中の半エステル化合物(c)の含有量が0.5~30重量%である。第1項~第4項何れか1項に記載の樹脂組成物。

6 亜鉛化合物の添加量が、仕込んだ半エステル化合物(c)1モルに対して0.5~2モルである第1項~第5項何れか1項に記載のトナー用樹脂組成物。

発 明 の 詳 細 な 説 明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は、電子写真等に使用するトナー用樹

脂に関するものであり、詳しくは静電荷像を現像する方式の内の所謂乾式現像方式に使用するトナー用樹脂組成物に関するものである。

(ii) 従来の技術

乾式現像方式においては、通常、トナーはキャリアとの摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電気的引力によって付着し次に用紙上に転写され、熱ロール等によって定着されて永久可視像とされる。定着の方法としては、トナーに対して成型性を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を圧接触させながら通過せしめることにより行う加熱ローラー法が多用されている。

この方式では、オフセット現象の発生という問題がある。これは、定着時に像を形成するトナーの一部が加熱ローラーの表面に移転し、このトナーが次に送られて来る転写紙に再移転して画像を汚すという現象であり、トナーには、このオフセット現象を生じない定着温度巾が広いことが要求される。

一用樹脂組成物を提供することを目的とする。

(iii) 問題点を解決するための手段

本発明は、スチレン系単量体(a)、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)及び上記特異な半エステル化合物(c)の3種の異種成分を必須構成単位とする共重合体と、亜鉛化合物とを反応せしめて得られた、亜鉛を介して架橋された重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物である。

本発明に用いられるスチレン系単量体(a)の具体例としては、スチレンの他にたとえば、0-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、0-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクタイルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロル

又、この方式では、転写紙の裏面が汚れる所謂裏面汚れ現象が問題となる。これには、オフセット現象を防止するために配設したクリーン^ニングローラーにトナーが堆積し、該トナーが熱ローラーを介して転写紙の裏面に移転する場合や、上下一対のローラーからなる加熱ローラーを用いたときに一方のローラーに付着したトナーが他方のローラーを介して転写紙の裏面に移転する場合がある。

現在のところ、定着温度巾が十分に広く且つ多数枚複写しても裏面汚れ現象を十分に防止出来、更に耐ブロッキング性や耐可塑剤性が良好なトナーは知られていない。

(iv) 発明が解決しようとする問題点

本発明は上記トナーの現状に鑑みて、定着温度巾が広範で且つ裏面汚れ防止性にすぐれたトナーが得られるトナー用樹脂組成物を提供することを目的とする。

更に本発明は、耐ブロッキング性、耐可塑剤性が従来品と同等以上のトナーが得られるトナ

スチレンなどを挙げるができる。

トナー用樹脂はトナー製造時に適度の粉砕性を有することが必要であり、共重合体中のスチレン成分の含有率が30重量%以下では粉砕性が低下する傾向があるので該含有率は通常30重量%以上好ましくは40重量%以上とされ、上限は一般に95重量%とされる。

本発明に用いられるアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクタイル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクタイル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアシルなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエテルの他、アクリル酸2-クロルエチル、アク

リル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどを挙げることができ、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等が特に好ましく用いられる。

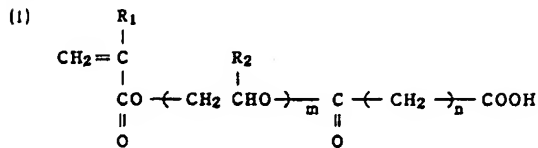
上記スチレン系単量体(a)及びアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル系単量体(b)は、通常、上記共重合体中に70～99.5重量%程度含有される。

本発明に用いられる前記半エステル化合物(c)即ちカルボキシ基含有化合物は、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸もしくはフタル酸等の芳香族ジカルボン酸と、水酸基を含有するアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体とのエステル化反応によって得られる。上記ジカルボン酸はハロゲン族元素、低級アルキル基、アルコキシ基等によ

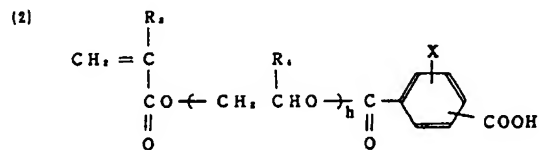
って水素原子が置換されていてもよく、又酸無水物であってもよい。

そして上記水酸基含有アクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体としては、アクリル酸もしくはメタクリル酸にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを1モル又は2モル以上付加せしめたものでもよく、或いはアクリル酸もしくはメタクリル酸にプロピレングリコール等の二価アルコールをエステル化反応させたヒドロキシアルキルエステルであってもよい。

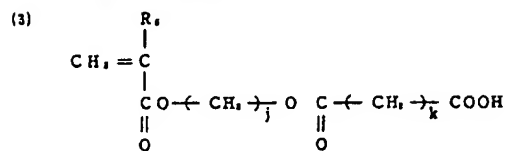
前記半エステル化合物(c)は、例えば、次の各一般式(1)～(4)で示される。



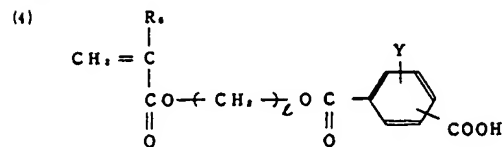
(R_1, R_2 はH又は CH_3 , m は1～14, n は0～8を表わす。)



(R_1, R_2 はH又は CH_3 , h は1～14, X はH, ハロゲン族元素、低級アルキル基、アルコキシ基を表わす。)



(R_1 はH又は CH_3 , i は3～6, k は0～8を表わす。)



(R_1 はH又は CH_3 , l は3～6, Y はH, ハロゲン族元素、低級アルキル基又はアルコキシ基を表わす。)

そして半エステル化合物(c)の好ましい具体例としては、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル、グルタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル等が挙げられる。

これら半エステル化合物(c)の前記共重合体中の含有率は、少な過ぎると高温定着時におけるオフセット現象が発生し易くなり、又耐ブロッキング性、耐可塑剤性が低下する傾向にあり、一方多過ぎると、低温定着時におけるオフセット現象が発生し易くなるので、一般に、0.5～30重量%、好ましくは1～20重量%とされる。

前記スチレン系単量体(a)、エステル系単量体(b)及び半エステル化合物(c)の共重合体の製造法は何ら特定されるものではなく、例えば

懸濁重合法、溶液重合法、乳化重合法等の公知の方法が採用されるが、特に溶液重合法が好ましく用いられる。

溶液重合法の場合は、好ましくは、反応系を窒素置換しながら昇温し、トルエン、ノチルイソブチルケトンなどの有機溶剤を環流状態に保ちつつ、各単量体と開始剤との混合物を滴下し、反応進行に伴う粘度の^{反応温度の上昇}上昇が停止した状態をもって重合反応の終了とする。その後、好ましくは減圧下、場合によっては常圧下で脱溶剤を行うのである。

本発明樹脂組成物は、かくして得られた共重合体と亜鉛化合物とを反応させて得られた重合体を主成分とするものである。

本発明に用いられる亜鉛化合物の具体例としては、フッ化亜鉛、塩化亜鉛、塩素酸亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、亜硫酸亜鉛、硫酸亜鉛、セレン化亜鉛、テルル化亜鉛、窒化亜鉛、硝酸亜鉛、リン化亜鉛、ホスフィン酸亜鉛、ニリン

してもよい。

かくして得られた、前記共重合体と亜鉛化合物とが反応した重合体は、一種の架橋を施された状態になっているのである。即ち、前記半エステル化合物(c)が含有するカルボキシル基と亜鉛化合物とがイオン結合又は配位結合して分子内もしくは分子間架橋型の重合体を形成していると考えられ、更に反応温度条件によっては、亜鉛化合物が触媒の作用をしてカルボキシル基の一部が他のカルボキシル基と縮合反応をおこし、酸無水物を形成していると推定されるのである。

これらのことは共重合体と亜鉛化合物とを反応せしめて得られた重合体の物性が未反応共重合体とは明らかに異なることから判断される。即ち、フローテストにより溶融粘度の上昇が、又、示差走査熱分析によりガラス転移温度の上昇が確認された。更に、グルーパミエーション・クロマトグラフィー(GPC)による分子重量分布の測定では高分子量

酸亜鉛、炭酸亜鉛、オルトケイ酸亜鉛、酢酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、ジノチル亜鉛などが挙げられ、酸化亜鉛、酢酸亜鉛等が好ましく用いられる。

これら亜鉛化合物の添加量は、仕込んだ半エステル化合物(c) 1 モルに対して通常 0.5 ~ 2 モルとされる。

そして、亜鉛化合物と前記共重合体とを反応させるには、好ましくは、前記共重合体を上述の様に溶液重合法にて重合した後、必要により有機溶剤中に分散した亜鉛化合物を系内に投入し、昇温して約 1 ~ 3 時間かけて減圧もしくは常圧で脱溶剤を行い、系の温度が 150 ~ 190 °C 程度に達した状態で 1 時間以上この温度に保って反応を完結させる。場合によっては、前記共重合体の重合反応を開始する以前に亜鉛化合物を有機溶剤と共に系内に存在させてもよく、又脱溶剤して得られた前記共重合体と亜鉛化合物とを、ロールミル、ニーダー、押出機等を用いて溶融混練

成分の増加が認められた。

そして、前記架橋された重合体の内、前記共重合体中のカルボキシル基及び亜鉛化合物の量が比較的小さい重合体の溶融粘度と、前記共重合体と亜鉛以外の多価金属の化合物とを架橋させた重合体の溶融粘度とを比較すると、両者は約 190 °C 以上では共に低下するが前者は後者よりも粘度低下が少ない。又、前記共重合体中のカルボキシル基及び亜鉛化合物の量が多い場合は、逆に、約 190 °C 以上の領域で溶融粘度が上昇するのである。

架橋された重合体の上述の様な熱溶融特性が、本発明樹脂組成物から得られるトナーの裏面汚れ防止性をすぐれたものとし、一方、定着温度の上限を高める程には下限を高めないので定着温度巾の広いトナーが得られるものと考えられるのである。

本発明トナー用樹脂組成物には、本発明の目的を達成し得る範囲内で、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、エチレン等

が前記共重合体成分として導入されてもよく、又これらモノマーの重合体がブレンドされても差支えない。又、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂が混合されてもよい。

(4) 発明の効果

本発明トナー用樹脂組成物は上述の通りの構成になされ、スチレン系単量体(a)、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)と共に、カルボキシル基含有単量体として前記の特異な半エステル化合物(c)を構成単位とする共重合体と亜鉛化合物とを反応せしめて得られた、亜鉛を介して架橋された重合体を主成分とするので、定着温度巾が広く且つ裏面汚れ防止性にすぐれているという実用上極めて有用なトナーを提供することができる。

且つ本発明トナー用樹脂組成物は耐ブロッキング性及び耐可塑剤性が従来品と同等以上であるトナーを提供することができる。

(5) 実施例

以下に本発明の実施例を示す。

差熱分析及びGPCによる分子重量分布の測定により、樹脂Aが架橋重合体であることを確認した。

樹脂A 100部とカーボンブラック(ダイヤブラックSH:三菱化成社製)5部とをメルトブレンドし冷却後粗粉砕し更にジェットミルで微粉砕して約1.3~1.5ミクロンの平均粒度を有するトナーを作成した。

このトナー10gを100mlビーカーに取り、60℃の恒温槽中に24時間放置し、粒子の合着の有無によって耐ブロッキング性を評価した。耐ブロッキング性は良好であった。

また、このトナー4部を約50~80ミクロンの平均粒度を有する鉄粉キャリアー96部と混合して現像剤を作り、この現像剤を用い、電子写真複写機(富士ゼロックス3500)の熱ローラーの設定温度を種々変えて、オフセットをおこさずに定着する設定温度を調べた。この現像剤の定着温度は160℃で~240℃以上であり、広い定着温度巾を有すること

実施例 1

2,2-セパラブルプラスコにトルエン400gを入れ、空気を窒素ガスにて置換した後、この系をトルエンの沸点まで加温し攪拌しながらスチレン750g、アクリル酸n-ブチル200g、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル50g及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル10gを溶解した混合物を25時間かけて滴下しながら溶液重合を行った。

前記混合物の滴下終了後さらにトルエンの沸点温度にて攪拌しながら1時間熟成し、酸化亜鉛14.1gを投入した。

次にさらに系の温度を180℃まで徐々に上げながら減圧下にトルエンを脱溶剤して、スチレン-アクリル酸n-ブチル-コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル共重合体と酸化亜鉛との反応重合体を得た。

この共重合体樹脂を冷却し粉砕してフレーク状の樹脂Aを得た。溶解粘度特性、示差走

が分った。

又、この現像剤を用い上記複写機により1万回の複写テストを行ったところ、何れの複写物においても両面とも汚れの発生は認められなかった。このときの定着温度は190℃に設定した。

更に、可塑剤としてジオクチルフタレート30重量%を含む農業用ポリ塩化ビニルシートを5mm角に切り1kgの圧力で複写物に圧着させ、これを60℃の恒温槽中で24時間放置し、複写物のトナーがビニルシートに転写するかどうかによって耐可塑剤性を評価した。

樹脂Aを用いた現像剤による複写物では転写は一切認められなかった。

なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した樹脂Aの重量平均分子重量Mwは55000、Mw/Mnは1.295であり、金属化合物を用いない点以外は樹脂Aと同様にして得た樹脂のMw/Mnは2~3であった。

比較例 1

酸化亜鉛と等モル量の酢酸カルシウムを用いた以外は全て実施例1と同様にして架橋重合体を得、トナーを製造し、現像剤を得た。

耐ブロッキング性、耐可塑剤性には問題がなかったが、実施例1と同様の複写テストを行ったところ、早期から裏面汚れが発生した。

比較例2

酸化亜鉛を用いない点以外は実施例1と同様の組成の共重合体を得た。但し重合開始剤の量及び反応温度を僅かに変えたところ、重量平均分子量7000、 M_w/M_n 2.3のものが得られた。実施例1と同様にしてトナー及び現像剤を製造し、耐ブロッキング性を調べたところ、トナー粒子が合着して不合格であり、耐可塑剤性も複写物に定着したトナーがポリ塩化ビニルシートに転写し、不合格であった。

又、現像剤の定着温度の上限と下限の差は30～40℃と極めて狭いものであり、複写テストを行ったところ、比較例1よりも早期から裏面汚れが発生した。

実施例2

実施例1において酸化亜鉛14.1gの代りに酢酸亜鉛3.8gを用いる以外は全く同様にして樹脂Bを得た。実施例1と同様にしてトナー及び現像剤を作り物性を評価した。

定着温度範囲は約160～240℃であり、1万回の複写テストを行ったところ何れの複写物においても両面とも汚れは認められなかった。又耐ブロッキング性及び耐可塑剤性は良好であった。

特許出願人

横水化学工業株式会社

代表者 藤 田 基 利